

## 公開特許公報

昭52—111430

⑤Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ④公開 昭和52年(1977)9月19日  
C 23 F 7/00 12 A 41 7537—42  
C 23 F 11/12 12 A 8 7511—42 発明の数 1  
C 23 F 11/16 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭銀および銀合金の表面変色防止剤

⑯発明者 荒健夫

東京都大田区雪谷大塚町1番7  
号アルプス電気株式会社内

⑰特 願 昭51—27793

⑱出 願 昭51(1976)3月15日

⑲出 願 人 アルプス電気株式会社

⑳発明者 川名耕夫

東京都大田区雪谷大塚町1番7  
号東京都大田区雪谷大塚町1番7  
号アルプス電気株式会社内

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

銀および銀合金の表面変色防止剤

## 2. 特許請求の範囲

メルカプト化合物にアルカリ性化合物とアルコールを配合したものと、ラウレート系ジノルマルオクチル錫ジラウレート等の有機錫(Ⅳ)化合物とを含有することを特徴とする銀および銀合金の表面変色防止剤。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は銀および銀合金の表面変色防止剤に関し、その目的とするところは、硫化水素およびアンモニアを含有する雰囲気中において、銀および銀合金の表面変色防止効果に優れると共に、銀および銀合金を使用した電気接点の接触抵抗を長期間にわたり安定化させ、且つ、摺動接点の摺動雑音(ノイズ)の発生を抑制する効果を有する銀および銀合金の表面変色防止剤を提供することにある。

従来、銀および銀合金の表面変色防止剤(以下、

変色防止剤と略記する)は種々発明され、例えばメルカプト化合物を主剤として不揮発性溶剤を混和し、または混和しないもの(特公昭39—14366号)、有機硫黄含有錫(Ⅳ)化合物を主剤としたもの(特開昭49—112837号)等が開示されているが、メルカプト化合物を主剤としたものは、メルカプト化合物が塩基性媒体中では有効な保護作用を有しないとされ、また、すべてのメルカプト化合物はアンモニアの存在下では硫化水素に対して不安定であるという特性を有し、硫化水素—アンモニア含有雰囲気中では変色防止効果が不充分であり、有機硫黄含有錫(Ⅳ)化合物を主剤としたものは銀表面を不動態化するので、変色防止効果はともかくとしても、銀接点に使用した場合は電気抵抗が大きくなる欠点があり、また、上記2系統に属すると考えられる市販の変色防止剤もあるが、従来の変色防止剤は硫化水素—アンモニア含有雰囲気中では効果が不充分で、特に電気接点用に適したものはなかった。

本発明は叙上の点に鑑みなされたもので、本発

明者は、先に、メルカプト化合物にアルカリ性化合物を配合したものと、有機錫(Ⅳ)化合物とを主要成分とする変色防止剤を發明(特願昭50-85112号)したが、その後の研究により該發明の主要成分に更に成分としてアルコールを添加することにより、硫化水素-アンモニア含有雰囲気中において優れた変色防止効果を有すると共に、銀および銀合金製(それらをメツキした物を含む)の電気接点に使用すると接触抵抗が長期間にわたり安定化し、特に摺動接点に使用した場合、摺動雑音(ノイズ)の発生が極めて少ない変色防止剤を發明したものである。

本發明の変色防止剤は、メルカプト化合物、アルカリ性化合物、アルコール、およびラウレート系ジノルマルオクチル錫ジラウレート等の有機錫(Ⅳ)化合物を主要配合成分とする組成物であるが、次に各配合成分とその配合量等について説明する。

メルカプト化合物としては炭素数が4~20の範囲の脂肪族メルカブタンを使用し、その代表的なものとしては、ラウリルメルカブタン

( $C_{12}H_{25}SH$ )、フエニルメルカブタン( $C_6H_5SH$ )、2・メルカプト・ベンゾトリアゾール( $C_7H_5NSH$ )、チオ-β-ナフトール( $C_{10}H_7SH$ )、チオアンスラノール( $C_{14}H_9SH$ )等があり、これらのメルカブタンは、それぞれ単独で、または2種以上を混合して使用することができる。

アルカリ性化合物としては、 $NH_4OH$ 、 $NaOH$ 、 $KOH$ 等を使用する。実験の結果、組成物の全量に対するその配合量はアルカリ強度により1~20wt.%の範囲内が適当で、組成物溶液のPHを9.0以上としたときに効果が大きいことが解つた。アルカリ性化合物の添加は硫化水素-アンモニア含有雰囲気中においてメルカプト化合物の変色防止効果を安定化させる作用をするものと考えられる。

アルコールとしては炭素数1~20の範囲のものが適当であり、その代表的なものとしては、

メチルアルコール( $CH_3OH$ )

エチルアルコール( $C_2H_5OH$ )

プロピルアルコール( $C_3H_7OH$ )

ブチルアルコール( $C_4H_9OH$ )

ペンチルアルコール( $C_5H_{11}OH$ )

ヘキシルアルコール( $C_6H_{13}OH$ )

ヘプチルアルコール( $C_7H_{15}OH$ )

オクチルアルコール( $C_8H_{17}OH$ )

ノニルアルコール( $C_9H_{19}OH$ )

デシルアルコール( $C_{10}H_{21}OH$ )

ペンタシルアルコール( $C_{15}H_{31}OH$ )

エイコシルアルコール( $C_{20}H_{41}OH$ )

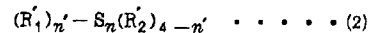
等があり、変性アルコールも使用できる。実験の結果、組成物の全量に対しアルコールを10wt.%以上配合すると、接触抵抗の安定化と摺動雑音の抑制に効果があり、配合量が10wt.%未満の場合はその効果が不充分になることが解つた。これは充分なアルコールの存在によりメルカプト化合物が良く分散するためと考えられるが、炭素数1~8のアルコールにおいて特に好結果が得られた。

有機錫(Ⅳ)化合物としては、一般構造式が、



(式中 $R_1$  および $R_2$  は同一、または異なる脂肪族炭化水素基で、炭素数2~22のアルキル基が望ましく、 $n$ は1~3の整数である)

のものと、一般式が



(式中、 $R_1$  は脂肪族炭化水素基で、炭素数2~22のアルキル基が望ましく、 $R_2$  は脂肪族炭化水素基で、炭素数4~22のアルキル基、または $CH_2COOR_3$ 基( $R_3$  は脂肪族炭化水素基である)が望ましく、 $n$ は1~3の整数である。)

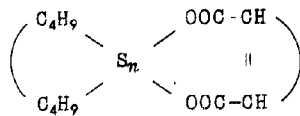
のもの等を使用し、脂肪族炭化水素基としては直鎖または分枝鎖のアルキル基で、特に炭素数22までのアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、S-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル等が挙げられる。

その他、上記(1)、(2)の化合物に類似するものとして、例えば下記のようなものがある。

ジブチル錫ジラウレート( $C_4H_9$ )<sub>2</sub>・S<sub>n</sub>(COCC<sub>11</sub>H<sub>23</sub>)<sub>2</sub>

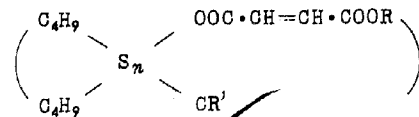
ジブチル錫ジステアレート ( $C_4H_9$ )<sub>2</sub>·S<sub>n</sub>(OOC<sub>17</sub>H<sub>35</sub>)<sub>2</sub>

ジブチル錫マレエート



ジブチル錫アルキル (またはアリル)

マレエート・アルコキサイド



上記有機錫(Ⅳ)化合物はそれぞれ単独で、または2種以上を混合して使用できる。組成物の全量に対する有機錫(Ⅳ)化合物の配合量は0.1～5.0 wt. %の範囲が適当であり、0.1 wt. %未満の場合は効果が不充分となり、5 wt. %を超えると溶解性が低下し、作業性に問題を生じる。なお、有機錫(Ⅳ)化合物はアルカリ性溶液中においてメルカプト化合物の変色防止効果を高める作用をするものと考えられる。

なお、上記主要成分の他に、メルカプト化合物

の酸化による劣化、老化を防止するために、酸化防止剤としてベンゾトリアゾール (以下、B・Tと略記する) を添加すると効果がある。また、ポリオキシエチレン、アルキルエステルのような界面活性剤と組成物の溶剤を使用する。

溶剤としては水、アルコール (主要成分以外のもの)、ジオキサン、1・1・1-トリエタン、トリクロールエチレン等を使用することができる。

次に本発明変色防止剤 (溶液状組成物) の配合成分と配合割合について実施例を示す。

## 実施例 1

配合成分	配合割合
ラウリールメルカブタン	2.0 wt. %
セシルメルカブタン	0.5 "
チオーβ-ナフトール	0.1 "
B・T	0.1 "
ジノルマルオクチル錫ジラウレート	1.0 "
ポリオキシエチレン・アルキルエーテル	1.0 "
ポリオキシエチレン・アルキルエステル	

	1.0 wt. %
アンモニア水(濃度28%)	20.0 "
エチルアルコール	10.0 "
水	64.3 "

(PH、9.0以上)

上記配合成分を常温において混合し、攪拌混和して均一組成の組成物を調製した。なお、以下、実施例2～5の組成物も同様にして調整した。

## 実施例 2

ラウリルメルカブタン	2.0 wt. %
セシルメルカブタン	0.5 "
チオーβ-ナフトール	0.1 "
B・T	0.1 "
ジノルマルオクチル錫ジラウレート	1.0 "
ポリオキシエチレン・アルキルエーテル	1.0 "

ポリオキシエチレン・アルキルエステル

	1.0 "
アンモニア水(濃度28%)	20.0 "
ペンチルアルコール	10.0 "

水	64.3 wt. %
(PH、9.0以上)	

## 実施例 3

ラウリールメルカブタン	2.0 wt. %
セシルメルカブタン	0.5 "
チオーβ-ナフトール	0.1 "
B・T	0.1 "
ジノルマルオクチル錫ジラウレート	1.0 "
ポリオキシエチレン・アルキルエーテル	1.0 "

ポリオキシエチレン・アルキルエステル

	1.0 "
アンモニア水(濃度28%)	20.0 "
オクチルアルコール	10.0 "
水	64.3 "

(PH、9.0以上)

## 実施例 4

ラウリルメルカブタン	2.0 wt. %
セシルメルカブタン	0.5 "
チオーβ-ナフトール	0.1 "

B・T	0.1wt. %
ジノルマルオクチル錫ジラウレート	1.0 "
ポリオキシエチレン・アルキルエーテル	1.0 "
ポリオキシエチレン・アルキルエステル	1.0 "
アンモニア水(濃度28%)	20.0 "
ペンタチルアルコール	10.0 "
水	64.3 "

(PH、9.0以上)

## 実施例5

ラウリルメルカプタン	2.0wt. %
セシルメルカプタン	0.5 "
チオ-β-ナフトール	0.1 "
B・T	0.1 "
ジノルマルオクチル錫ジラウレート	1.0 "
ポリオキシエチレン・アルキルエーテル	1.0 "
ポリオキシエチレン・アルキルエステル	1.0 "

ラウリルメルカプタン	2.0wt. %
セシルメルカプタン	0.5 "
チオ-β-ナフトール	0.1 "
ポリオキシエチレン・アルキルエーテル	1.0 "
ポリオキシエチレン・アルキルエステル	1.0 "
エチルアルコール	10.0 "
水	85.3 "

(参考例2は実施例1組成物から有機錫化合物とアルカリ性化合物を除いた組成物である。)

参考例1、2の組成物は、実施例1の場合と同様に配合成分を混合して調整した。

次に、実施例1～5組成物、参考例1、2組成物および市販の変色防止剤A(輸入品)、B(国産品)の9種類の組成物にそれぞれ浸漬処理した各銀プレート試料を、硫化水素-アンモニア含有雰囲気中に暴露して、変色防止効果を試験した試験結果について説明する。

上記9種類の組成物は何れも約40℃に加温、

アンモニア水(濃度28%)	20.0wt. %
エチルアルコール(溶剤分を含む)	74.3 "
(PH、9.0以上)	

なお、上記実施例1～5組成物と変色防止効果、その他を比較するために、次の参考例1、2の組成物を調整した。

## 参考例1

ラウリルメルカプタン	2.0wt. %
セシルメルカプタン	0.5 "
チオ-β-ナフトール	0.1 "
B・T	0.1 "
ジノルマルオクチル錫ジラウレート	1.0 "
ポリオキシエチレン・アルキルエーテル	1.0 "
ポリオキシエチレン・アルキルエステル	1.0 "
アンモニア水(濃度28%)	20.0 "
水	74.3 "

(参考例1は実施例1組成物からアルコールを除いた組成物である。)

## 参考例2

保持し、それら溶液中に、予じめ表面を脱脂、清浄にし、且つ、乾燥した銀プレート試料を、それぞれ1分間浸漬した後、取出し、水洗後乾燥した処理試料を、新たに調整した濃度10%の硫化アンモニウム溶液100mlを入れた試験装置中の、硫化水素-アンモニア・ガスを含む雰囲気中に48時間暴露し、各処理試料の表面の変色状態を調べた。その結果、実施例1～5および参考例1の組成物で処理した試料は全く変色が認められなかったが、参考例2の組成物で処理した試料は3時間後には変色現象が認められ、10時間後には黒変し、もはや本来の使用に耐えない状態になり、市販品A、Bは変色進行時間に差はあるが、48時間放置後には何れも黒変状態になった。

上記変色防止効果比較試験結果を第1図に示す。なお、実施例1～5組成物で処理した銀プレートの上記変色防止効果比較試験前後における接触抵抗の変化を測定したが、0.5～1.5mΩの増加があるのみで実用上、全く問題のないことが解つた。

次に、銀メッキした同一形状の摺動式電気接点

を、実施例1～5、参考例1および市販品A、Bの8種類の変色防止剤に上述と同様にそれぞれ浸漬処理したものについて、摺動動作試験を行ない摺動動作回数と摺動雑音の発生変化との関係を調べた。摺動雑音は接点摺動時の接触抵抗の変化による接点間の電圧変化(摺動雑音電圧)により測定した。その摺動動作回数と摺動雑音電圧との関係を第2図に示す。

上記試験結果から、実施例1～5変色防止液で処理したものは、参考例1および市販品A、B変色防止液で処理したものに比較して、摺動雑音の発生が極めて少ないことが解つた。

本発明の変色防止剤は、銀および銀合金表面を有する物を硫化水素-アンモニア含有雰囲気中において使用する場合、第1図、変色防止効果比較試験結果、およびその試験前後における接触抵抗の変化測定、第2図、摺動雑音電圧比較試験結果等から明らかなように、従来の市販品に比較して、表面変色防止効果が遙かに優れると共に、アルコールを含みぬ参考例1組成物に比較しても、銀お

よび銀合金(それらをメツキした物を含む)から成る電気接点、特に摺動接点に使用した場合、接触抵抗が安定化し、且つ、摺動雑音の発生を極めて少なくする効果を奏するものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例1～5変色防止剤と参考例1、2組成物と市販変色防止剤A、Bとの変色防止効果比較試験結果を示す図で、変色度を示す単位は、清浄な銀板の表面変色度を0とし、一方、2.0 vol%の硫化水素を含む雰囲気中に100時間放置して十分変色した銀板試料の変色度を10とし、その間を10等分して表したものである。

(a)は実施例1～5と参考例1、(b)は参考例2、(c)は市販品A、(d)は市販品Bの変色進行状態を示すカーブである。

第2図は接点の摺動動作回数と摺動雑音電圧との関係を示す図で、供試各変色防止剤にそれぞれ浸漬処理され銀メツキした固定接点と可動接点とから成る摺動接点に接点圧50gをかけて摺動さ

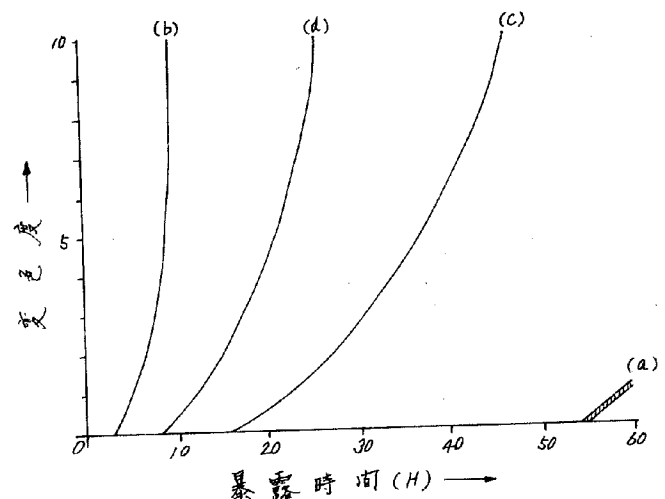
せ、摺動動作回数の増加による雑音電圧の変化を測定した結果である。

(a)～(h)の折れ線は、(a)実施例1、(b)実施例2、(c)実施例3、(d)実施例4、(e)実施例5、(f)参考例1、(g)市販品A、(h)市販品Bの変色防止剤を使用した場合を示す。

特許出願人 アルプス電気株式会社

代表者 片岡 勝太郎

第1図



第2図

